

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)
Кафедра молекулярной спектроскопии
Направление «Прикладные математика и физика»



АНАЛИЗ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЯВЛЕНИЙ ЭФФЕКТА ДИКЕ

Бакалаврская работа
студента
Пахомова Арсения Сергеевича

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Филиппов Н.Н.

Рецензент:
к.ф.-м.н., доцент Пастор А. А.

Санкт-Петербург

2017

Оглавление

Введение.....	3
1. Используемые на практике контуры.....	4
2. Влияние столкновений на доплеровский контур линий.....	8
3. Использование метода классических траекторий для расчета функции Γ	10
4. Анализ зависимости частоты столкновений от проекции скорости молекулы.....	14
5. Анализ вероятностей изменения проекции скорости	15
6. Метастабильные состояния.....	18
7. Вращательная зависимость эффекта Дике	19
Заключение	22
Литература	23

Введение

Стремительное развитие экспериментальной техники привело к тому, что современные спектрометры позволяют проводить измерения со спектральным разрешением большим, чем 0.001 см^{-1} и отношением сигнал-шум выше 10^5 . Большое множество экспериментов показали, что широко используемый контур Фойгта недостаточно хорошо описывает реальные контуры линий поглощения, что приводит к ошибкам в определении таких спектральных параметров, как интенсивность линий и коэффициенты уширения. Таким образом, возникает необходимость использования других контуров, учитывающих более тонкие эффекты.

Контур Фойгта учитывает два основных механизма формирования линии: эффект Доплера и уширение взаимодействиями. При низких давлениях (менее десятых долей от атмосферного) в уширении основную роль играет эффект Доплера. Этот эффект связан с изменением наблюдаемой частоты при относительном движении излучателя. Частота излучения, регистрируемого приемником, при нерелятивистском движении источника определяется выражением

$$\omega = \omega_0 \left(1 \pm \frac{v_x}{c} \right)$$

где ω_0 – частота излучения неподвижного источника, c – скорость света, v_x – проекция скорости на направление наблюдения. Знак «+» соответствует движению частицы к наблюдателю, а «-» от наблюдателя. Поскольку излучающие атомы двигаются хаотично, то полный спектр источника будет определяться наложением сдвинутых на определенную величину $\Delta\omega_i$ вкладов от отдельных атомов, обладающих проекцией скорости v_{xi} . В случае теплового распределения проекций скорости контур линии имеет Гауссову форму.

Ударное же уширение (или уширение взаимодействиями) проявляется для газов, находящихся при давлениях, превышающих примерно 0,1 от

атмосферного. В результате соударений возбужденных атомов уменьшается время жизни атома в возбужденном состоянии, и спектральная линия уширяется. Контур в таком случае описывается функцией Лоренца.

Модель Фойгта не учитывает два важных эффекта: эффект Дике и эффект ветра. Первый состоит в том, что за счет столкновений происходит уменьшение доплеровского уширения из-за ограничения свободного движения поглощающих молекул. Эффект ветра заключается в зависимости параметров лоренцевского контура (полуширины и сдвига) от скорости молекулы (линия испускания (поглощения) быстрых молекул должна иметь более широкую лоренцевскую составляющую, чем менее быстрых).

Основные модели, учитывающие либо эффект Дике, либо эффект ветра, а некоторые сразу оба, описаны ниже, однако у всех есть один большой недостаток – это большое количество эмпирических параметров. В данной работе эффект Дике исследуется для случая столкновений линейной молекулы с атомами благородных газов при помощи метода классических траекторий. Взаимодействие молекулы с атомом описывается реалистичными анизотропными потенциалами. Рассчитав вероятность изменения проекции скорости на выбранное направление можно построить контур и, варьируя вращательный угловой момент молекулы, можно проанализировать вращательную зависимость проявления эффекта Дике, что и является целью данной работы. В качестве обзора рассмотрим подробнее основные модели контура, используемые в литературе для описания формы изолированных линий.

1. Используемые на практике контуры

Контур Фойгта, являющийся сверткой Доплеровского и Лоренцевского контуров, описывается следующим выражением [1]:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I_D(\omega') I_L(\omega - \omega') d\omega',$$

где

$$I_D(\omega) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\omega_D} e^{-(\omega/\omega_D)^2} \quad (\text{Гаусс})$$

$$I_L(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \Delta)^2 + \Gamma^2} \quad (\text{Лоренц})$$

ω_D – постоянная гауссовского контура, Γ – полуширина лоренцевского контура на полувисоте, а Δ – сдвиг.

1.1. Учет эффекта Дике

Для учета сужения Дике существует несколько моделей. В первую очередь это модель сильных столкновений: скорость частицы после столкновения не зависит от скорости до и вероятность различных значений скорости после столкновения описывается тепловым распределением. Эта модель отражает основные качественные особенности рассеяния легких частиц на тяжелых. Контур, использующий данную модель называется контуром Раутиана-Собельмана и описывается следующим выражением [2]:

$$I(\tilde{\sigma}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\sigma_D} \text{Re}\{w(x, y + z_H) / [1 - \sqrt{\pi}z_H w(x, y + z_H)]\},$$

где

$$w(\xi, \zeta) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\xi + i\zeta - t} dt$$

– комплексная функция вероятности [11],

$$x = \frac{\tilde{\sigma} - P\delta_L}{\Delta\sigma_D}, \quad y = \frac{P\gamma_L}{\Delta\sigma_D}, \quad \tilde{\sigma} = \sigma - \sigma_{fi}, \quad z_H = \frac{P\gamma_H}{\Delta\sigma_D},$$

σ – текущее волновое число, σ_{fi} – волновое число, соответствующее переходу $f \leftarrow i$, P – давление газа в атмосферах, $\Delta\sigma_D$ – постоянная доплеровской составляющей линии,

γ_L – коэффициент уширения лоренцевской составляющей линии, δ_L – коэффициент сдвига линии, γ_H – параметр, характеризующий частоту сильных столкновений, меняющих скорость поглощающей молекулы.

Не менее часто используется модель слабых столкновений: средняя величина изменения скорости стремится к нулю. Тогда контур (Галатри) описывается следующим уравнением [12]:

$$I(\tilde{\sigma}) = \frac{1}{\pi \Delta \sigma_D} \operatorname{Re} [G(x, y, z_S)] ;$$

$$G(x, y, z_S) = \int_0^{\infty} \exp \left[-(ix + y)t + \frac{1}{2z_S^2} (1 - z_S t - e^{-z_S t}) \right] dt ;$$

где $z_S = \frac{p\gamma_S}{\Delta \sigma_D}$, а γ_S – параметр, характеризующий частоту слабых столкновений, меняющих скорость поглощающей молекулы.

Как альтернатива сильным и слабым столкновениям, в некоторых работах [3,4] была использована модель Килсона-Сторера, которая помимо предела сильных и слабых столкновений может описывать промежуточные ситуации. Основой этой модели являются два параметра: частота столкновений, ведущих к изменению скорости, и, так называемый, параметр «памяти скорости».

1.2. Учет «эффекта ветра»

Чтобы учесть данный физический механизм, приводящий к сужению линии, как правило используется квадратичная зависимость по абсолютной скорости [5]. Также существуют модели с гипергеометрической зависимостью [6].

Наиболее часто встречающимся контуром, описывающим только эффект ветра является зависящий от скорости контур Фойгта (Speed-Depended Voigt), который имеет следующий вид [7]:

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left[\int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \Phi(t) dt \right]$$

$$\Phi(t) = \frac{\exp[i\omega_0 t - (\Gamma_0 - 1.5\Gamma_2)t]}{(1 + \Gamma_2 t)^{1.5}} \exp\left[-\left(\frac{\omega_0 v_a t}{2c}\right)^2 \frac{1}{1 + \Gamma_2 t}\right]$$

где ω_0 – центр линии, c – скорость света, $\Gamma_0 = \frac{P\gamma_L}{\Delta\sigma_D}$, v_a – наиболее вероятная скорость, а Γ_2 – параметр, связанный с зависимостью коэффициента уширения от скорости поглощающей молекулы.

1.3. Совместный учет эффекта Дике и «эффекта ветра»

Подавляющее большинство известных профилей, учитывающих оба механизма сужения, используют линейную комбинацию из моделей, описанных выше. Так, одними из первых моделями, которые учитывали сразу оба механизма сужения, стали контуры Гэлэтри и Раутиана-Собельмана с квадратичным по скорости учетом эффекта ветра [8,9].

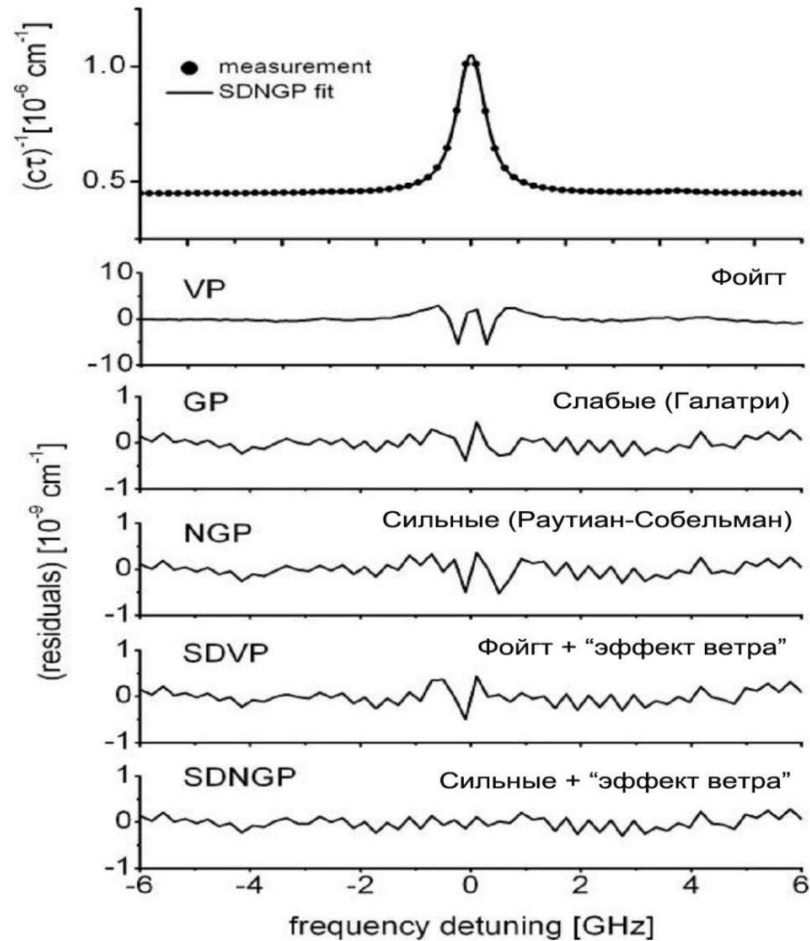


Рис. 1

Величины невязки для разных профилей

Одной из последней моделей в этой области является модель pCqSDHC (partially-Correlated quadratic-Speed Dependent Hard-Collision – частично коррелированная квадратично-зависящая от скорости модель жестких столкновений) [5]. Чтобы проиллюстрировать разницу в невязке с измеренным спектром, профилей, описанных выше, рассмотрим рисунок 1, приведенный в работе [16]. Отчетливо видно, что контур, описывающий эффекты Дике и ветра, не только более чем в 10 раз точнее контура Фойгта, но и лучше соотносится к результатам, нежели контуры, описывающие только один из механизмов сужения.

Анализ рассмотренных моделей показывает, что все они носят эмпирический характер, параметры моделей на допускают возможности независимого определения. Кроме того, в моделях не предусмотрено описания возможной зависимости параметров от вращения молекулы. И, наконец, существующие модели не позволяют проанализировать возможный вклад в наблюдаемые явления от столкновений, приводящих к образованию и последующему распаду метастабильных комплексов. Разработка метода расчета доплеровского контура, свободного от указанных недостатков, является целью настоящей работы. В качестве метода расчета мы использовали метод классических траекторий.

2. Влияние столкновений на доплеровский контур линий

Рассмотрим влияние столкновений на контур линии, формируемый за счет механизма доплеровского уширения. Контур такой линии можно описать с помощью следующих выражений:

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re } \tilde{C}(\omega), \quad (1)$$

где ω – смещение частоты от центра линии,

$$\tilde{C}(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} C(t), \quad (2)$$

$$C(t) = \langle e^{ikx(t)} \rangle, \quad (3)$$

$k = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны света, распространяющегося вдоль оси x лабораторной системы координат, $x(t)$ координата центра масс поглощающей молекулы, угловые скобки обозначают процедуру усреднения. Будем рассматривать случай линейных молекул, находящихся в качестве малой примеси в окружении благородного газа.

Корреляционную функцию $C(t)$ можно представить как суперпозицию парциальных функций $C(t, v_{1x})$, описывающих вклад от молекул, обладающих в момент t величиной v_{1x} проекции скорости на ось x :

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dv_{1x} W(v_{1x}) C(t, v_{1x}),$$

где $W(v_{1x})$ – распределение Максвелла для проекции скорости. Аналогичное выражение будет справедливо и для Фурье-образа корреляционной функции:

$$\tilde{C}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dv_{1x} W(v_{1x}) \tilde{C}(\omega, v_{1x}), \quad (4)$$

где

$$\tilde{C}(\omega, v_{1x}) = \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} C(t, v_{1x}).$$

Рассмотрим влияние столкновений поглощающих молекул с частицами окружения. Действие каждого столкновения сводится к изменению проекции скорости, что позволяет, с учетом формулы (3) и соотношения $\dot{x} = v_{1x}$ записать следующее уравнение

$$\dot{C}(t, v_{1x}) = ikv_{1x}C(t, v_{1x}) + \nu(v_{1x}) \left[\int_{-\infty}^{\infty} dv'_{1x} f(v_{1x}, v'_{1x}) C(t, v'_{1x}) - C(t, v_{1x}) \right],$$

где $f(v_{1x}, v'_{1x})$ – вероятность изменения $v_{1x} \rightarrow v'_{1x}$ проекции скорости в результате столкновения, а $\nu(v_{1x})$ – частота столкновений с частицами окружения для молекулы, обладающей проекцией скорости v_{1x} . Выполняя одностороннее преобразование Фурье над обеими частями данного

уравнения с учетом граничных по времени условий: $C(0, v_{1x}) = 1$; $C(\infty, v_{1x}) = 0$, и соотношения

$$\int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \dot{C}(t, v_{1x}) = i\omega \tilde{C}(\omega, v_{1x}) - 1,$$

получаем систему интегральных уравнений

$$i(\omega - kv_{1x})\tilde{C}(\omega, v_{1x}) + \int_{-\infty}^\infty dv'_{1x} \Gamma(v_{1x}, v'_{1x})\tilde{C}(\omega, v'_{1x}) = 1, \quad (5)$$

где

$$\Gamma(v_{1x}, v'_{1x}) = v(v_{1x})[\delta(v'_{1x} - v_{1x}) - f(v_{1x}, v'_{1x})]. \quad (6)$$

Для решения полученной системы уравнений необходимо задать вид функции $\Gamma(v_{1x}, v'_{1x})$, полученные в результате решения функции $\tilde{C}(\omega, v_{1x})$ с учетом (1) и (4) позволят найти контур линии.

3. Использование метода классических траекторий для расчета функции $\Gamma(v_{1x}, v'_{1x})$

Для построения функции $\Gamma(v_{1x}, v'_{1x})$ необходимо рассчитать некоторое количество траекторий относительного движения молекулы и атома окружения, описывающих процесс их столкновения. В расчете рассматриваются только бинарные столкновения, считается, что плотность газа невелика, и влиянием тройных и более кратных столкновений можно пренебречь. Набор траекторий должен включать усреднение по начальным параметрам и иметь одинаковые начальные значения проекции v_{1x} и вращательного углового момента j молекулы. Каждая траектория должна начинаться и заканчиваться на расстоянии $l \geq l_0$ от положения наибольшего сближения сталкивающихся частиц. Величина l_0 выбирается достаточно большой, чтобы обеспечить пренебрежимо малое возмущение относительного движения частиц в крайних точках траектории. Область конечных значений проекции v'_{1x} разбивается на интервалы Δv_k , подсчет

относительного числа траекторий с конечными значениями v'_{1x} в различных интервалах позволит получить вид функции $\Gamma(v_{1x}, v'_{1x})$ и рассчитать форму контура линии. Меняя начальное значение j , мы сможем изучить влияние вращения молекулы на форму контура, т.е. оценить различия контуров для разных вращательных линий в спектре.

Взаимодействие молекулы с атомом описывается анизотропным потенциалом $U(R, \Theta)$, где R расстояние между центрами масс молекулы и атома, а Θ – угол, образованный вектором \mathbf{R} и осью молекулы. Обозначим m_1 , m_2 и m_0 массы молекулы, атома и их суммарную массу соответственно. Задача о движении двух тел может быть преобразована к задаче движения точечной частицы с приведенной массой $m^* = m_1 m_2 / m_0$ в поле, задаваемом потенциалом $U(R, \Theta)$. Вектор \mathbf{R} теперь будет описывать положение частицы с массой m^* в лабораторной системе координат. Различие с задачей о движении двух атомов состоит в наличии анизотропии потенциала и момента инерции I у молекулы. Если задача о движении двух атомов сводится фактически к задаче взаимодействия точечной частицы со сферически симметричной частицей бесконечной массы, расположенной в начале координат, то в случае пары «линейная молекула – атом», эта частица с бесконечной массой будет обладать симметрией и ориентацией линейной молекулы, а также ее моментом инерции I , а угол Θ будет являться углом между \mathbf{R} и осью молекулы с бесконечной массой.

Классические траектории рассчитываются с постоянным шагом по времени. На каждом шаге вычисляются изменения вектора \mathbf{R} , углового момента молекулы j и скорости относительного движения $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{R}}$, а также ориентации $\Omega_{ax} \equiv \{\vartheta, \varphi, \chi\}$ молекулярной системы координат относительно лабораторной, где ϑ, φ, χ – углы Эйлера. Молекулярная система координат выбрана так, что ее ось Z совпадает с осью молекулы, а ось Y направлена вдоль вектора углового момента \mathbf{j} . Расчет изменений основан на мгновенных

значениях \mathbf{j} , \mathbf{v} , силы $\mathbf{F} = -\nabla U$, действующей на точечную частицу, и действующего на молекулу момента сил $\mathbf{N} = -[\mathbf{R} \times \mathbf{F}]$.

Частота столкновений частиц пропорциональна скорости их относительного движения v , поэтому встает вопрос о связи этой скорости с проекцией v_{1x} абсолютной скорости молекулы. Из закона сохранения импульса следует

$$v_{0x} = (m_1 v_{1x} + m_2 v_{2x})/m_0, \quad (7)$$

где v_{2x} и v_{0x} – проекции скорости атома \mathbf{v}_2 и скорости \mathbf{v}_0 центра масс сталкивающихся частиц на ось X лабораторной системы координат. Проекция относительной скорости частиц на ось X с учетом (7) может быть приведена к виду

$$v_x = v_{1x} - v_{2x} = (1 + \mu)(v_{1x} - v_{0x}),$$

где $\mu = m_1/m_2$, а сама относительная скорость будет описываться следующим выражением

$$v = \sqrt{(v_{1x} - v_{2x})^2 + v_{yz}^2}, \quad (8)$$

где v_{yz} – проекция скорости \mathbf{v} на плоскость YZ лабораторной системы координат. Переменные v_{yz} и v_{2x} имеют случайные начальные значения, по ним необходимо проводить усреднение, как и по начальной ориентации Ω_{ax} . В конечной точке траектории регистрируется значение проекции v'_x , конечное значение v'_{1x} находится по формуле:

$$v'_{1x} = (1 + \mu)^{-1} v'_x + v_{0x}.$$

Различные траектории при заданных начальных значениях v_{1x} и j будут отличаться набором случайных начальных значений переменных v_{yz} , v_{2x} , ориентации Ω_{ax} и прицельного параметра b . Частота столкновений для траекторий с конкретным начальным значением v и прицельными параметрами в диапазоне от b до $b + db$ составляет $n_2 v 2\pi b db$, где n_2 – концентрация атомов. После интегрирования по b и усреднения по начальным значениям случайных параметров процедуру траекторных

расчетов функции $\Gamma(v_{1x}, v'_{1x})$ можно формально записать следующим образом:

$$\begin{aligned} & \Gamma(v_{1x}, v'_{1x}) \\ &= n_2 v_{av}(v_{1x}) \int_0^\infty db \, 2\pi b \frac{4}{v_T^2 v_{2T} j_T \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^\infty dv_{2x} e^{-v_{2x}^2/v_{2T}^2} \int_0^\infty dv_{yz} v_{yz} e^{-v_{yz}^2/v_T^2} \\ & \quad \times \int_0^\infty dj \, j e^{-j^2/j_T^2} \frac{[(v_{1x} - v_{2x})^2 + v_{yz}^2]^{\frac{1}{2}}}{v_{av}(v_{1x})} \Gamma(v_{1x}, v'_{1x}; b, v_{2x}, v_{yz}, j), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} v_{av}(v_{1x}) &= \frac{2}{v_T^2 v_{2T} \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^\infty dv_{2x} e^{-v_{2x}^2/v_{2T}^2} \int_0^\infty dv_{yz} v_{yz} e^{-v_{yz}^2/v_T^2} [(v_{1x} - v_{2x})^2 \\ & \quad + v_{yz}^2]^{\frac{1}{2}}; \end{aligned}$$

$$v_{2T} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_2}};$$

$$v_T = \sqrt{\frac{2k_B T}{m^*}};$$

$$j_T = \sqrt{2Ik_B T},$$

I — момент инерции молекулы, k_B — постоянная Больцмана, а $\Gamma(v_{1x}, v'_{1x}; b, v_{2x}, v_{yz}, j)$ — усредненный по начальной ориентации Ω_{ax} вклад в $\Gamma(v_{1x}, v'_{1x})$ при фиксированных значениях параметров b, v_{2x}, v_{yz}, j .

Координаты начальной точки для каждой траектории выбираются следующим образом:

$$x = -(1 + \mu)(v_{1x} - v_{0x})\Delta t;$$

$$y = -v_{yz}\Delta t;$$

$$z = b,$$

где

$$\Delta t = l_0 [(1 + \mu)^2 (v_{1z} - v_{0z})^2 + v_{xy}^2]^{-\frac{1}{2}},$$

а компонента относительной скорости v_{yz} направлена вдоль оси Y лабораторной системы координат.

4. Анализ зависимости частоты столкновений от проекции скорости молекулы

Для проверки правильности формул, полученных в предыдущем разделе, построим график зависимости средней частоты столкновений $v_{av}(v_{1x})$ от проекции скорости v_{1x} для 3-х различных атомов окружения. Возьмем в качестве молекулы диоксид углерода (CO_2), а в качестве частиц легкий гелий, тяжелый ксенон и наиболее близкий к массе CO_2 аргон.

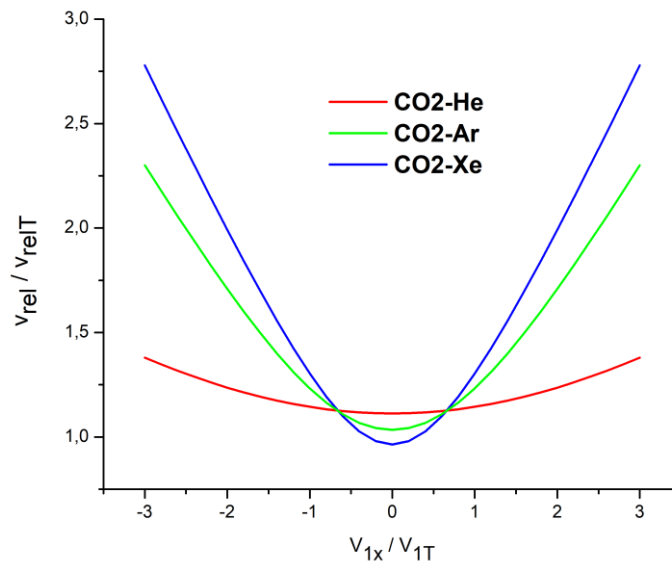


Рис.2

Зависимость частоты столкновения от проекции скорости.

Частота столкновения и проекция скорости поделены на среднетепловые значения.

В моделях сильных и слабых столкновений частота столкновений является константой, однако, как показывает данная модель, при тяжелых частицах зависимость достаточно сильная, и учитывать ее необходимо не только при учете столкновительного уширения, но и при отдельном рассмотрении эффекта Дике.

5. Анализ вероятностей изменения проекции скорости

Чтобы проанализировать поведение функции распределения, для 3-х разных газов (Xe, Ar, He) были рассчитаны траектории с разными начальными скоростями и разными угловыми моментами молекулы. В качестве молекулы был взят диоксид углерода (CO_2). Потенциалы взаимодействия CO_2 с Xe, Ar, He были взяты из работ [13,14,15] соответственно.

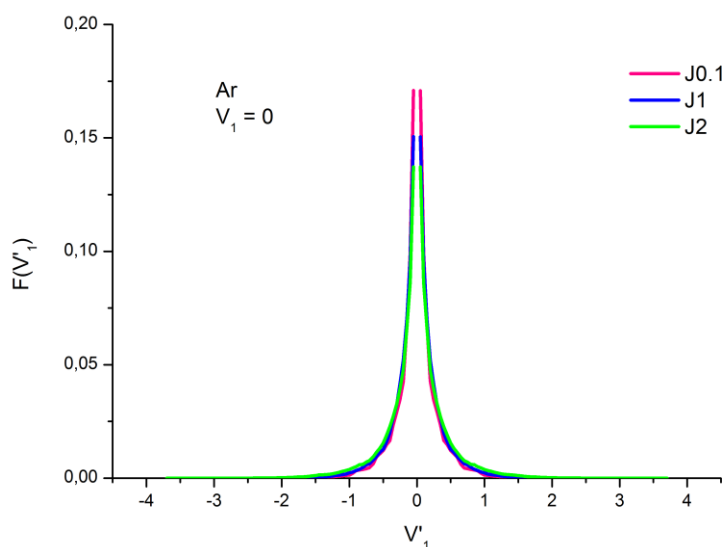


Рис. 3

Функция распределения вероятности для 3-х значений углового момента в случае нулевой начальной скорости.

Рассмотрим на примере аргона (его масса близка к массе CO_2) как проявляется вращательная зависимость. Для наглядности, проекция скорости и угловой момент поделены на среднетепловые значения.

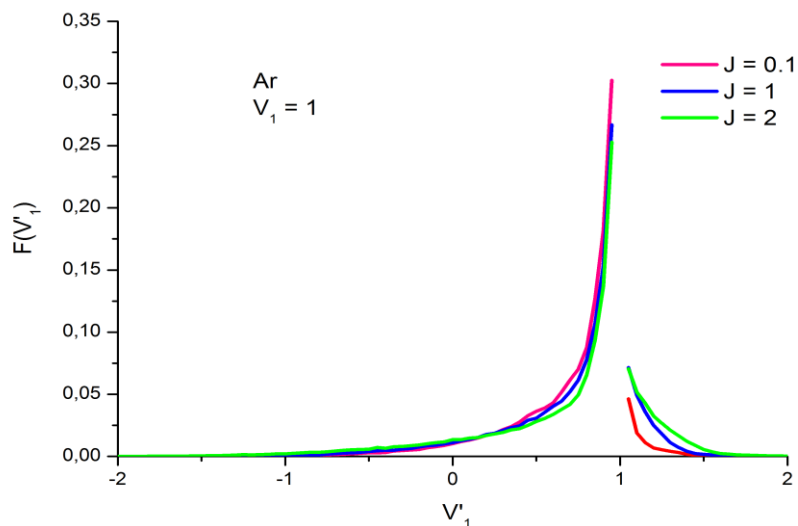


Рис.4

Функция распределения вероятности для 3-х значений углового момента в случае среднетепловой начальной скорости

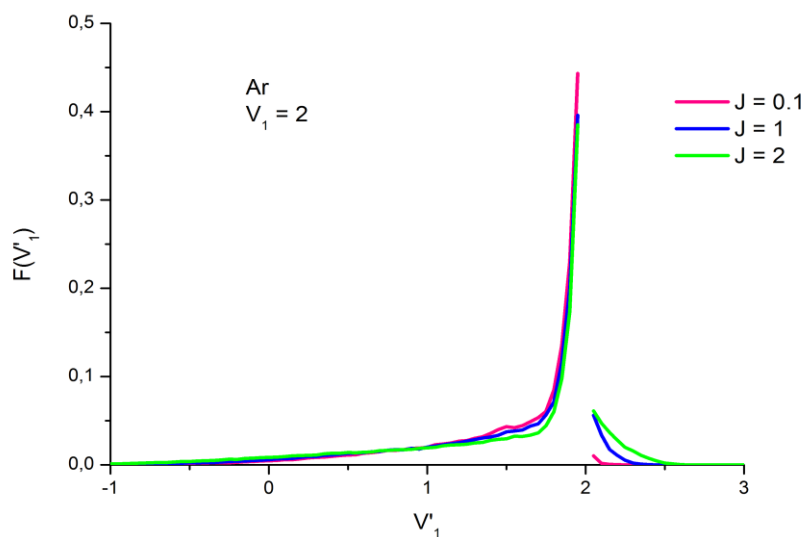


Рис. 5

Функция распределения вероятности для 3-х значений углового момента в случае начальной скорости вдвое большей среднетепловой

Как мы видим, функция имеет слабую зависимость от вращения. При начальной нулевой скорости, вращение молекулы практически никак не сказывается на распределении скоростей после соударений (те же результаты в случае гелия и ксенона). Но при увеличении начальной скорости молекулы, с какого-то момента, вращение начинает заметно менять функцию вероятности.

Сравним данную функцию для разных частиц, взяв одинаковые начальные условия (проекция скорости среднетепловая, вращательный момент – среднетепловой):

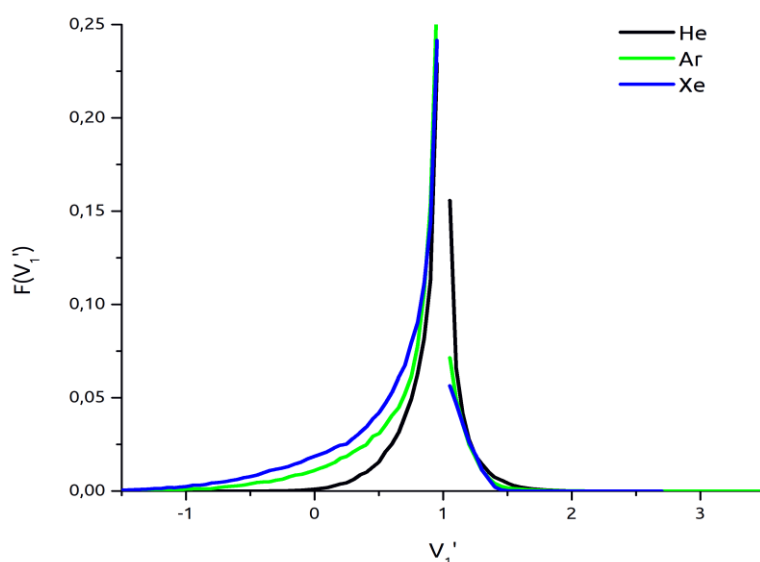


Рис. 6

Функция распределения для 3х случаев частиц окружения при равных начальных условиях (начальная проекция скорости и угловой момент имеют среднетепловые значения)

Как мы видим, распределение для тяжелых возмущающих частиц более широкое, т.к. их вероятность изменить начальную скорость выше.

6. Метастабильные состояния

Отличительной особенностью метода классических траекторий является возможность анализа метастабильных состояний. Важность учета 'Quasi-bound' состояний описана, например, в данной работе [10]. Чтобы оценить их вклад, сравним полученные полные распределения и распределения, рассчитанные отдельно для метастабильных состояний:

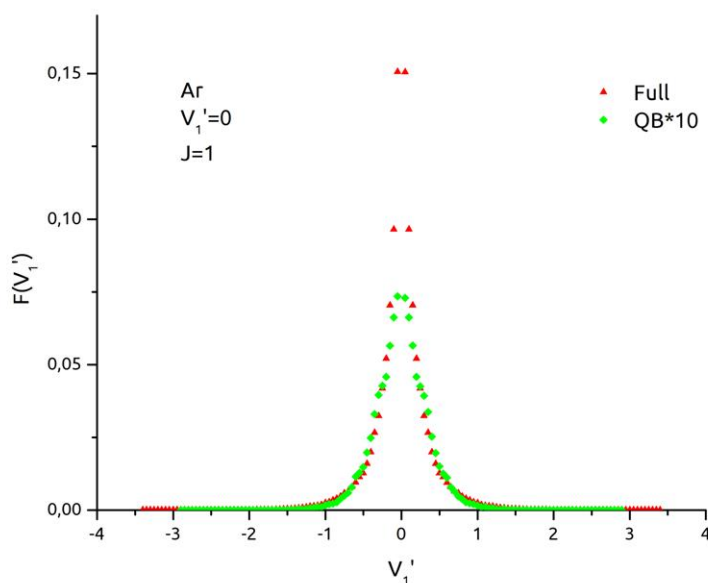


Рис. 7

Полная функция распределения и распределение для метастабильных состояний на одном графике в случае частицы аргона и начальных условий $V_1'=0, J=1$. Для удобства, распределение метастабильных состояний умножено на 10.

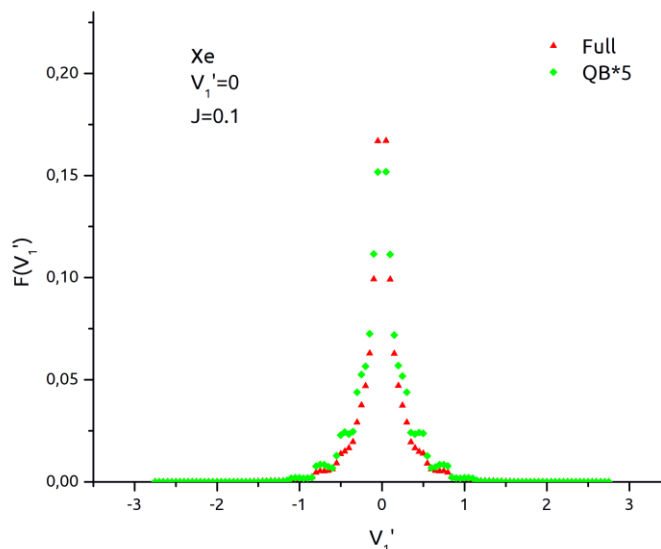


Рис. 8

Полная функция распределения и распределение для метастабильных состояний на одном графике в случае частицы ксенона и начальных условий $V1'=0$, $J=0.1$. Для удобства, распределение метастабильных состояний умножено на 5.

Помимо того, что распределения имеют очень похожую форму, важным фактом является, что при определенных параметрах, метастабильные состояния вносят существенный вклад в функцию распределения. Если в случае Аргона вклад около 5%, то при тяжелом ксеноне получаем до 20%. Таким образом, учет метастабильных состояний, в случае тяжелых частиц, является необходимым.

7. Вращательная зависимость эффекта Дике

Уравнение (5) можно дискретизировать, перейдя от интегрирования к суммированию. Теперь, для того чтобы рассчитать контур, необходимо решить систему линейных уравнений. Контур рассчитан для линии $P(20)$ полосы $3\nu_3$ CO_2 (частота 6953.467 см^{-1}). Эта линия достаточно мало

перекрывается с другими линиями в спектре CO_2 и потому удобна для экспериментальных исследований контура. Поскольку эффект Дике заключается в сужении линии, удобно рассмотреть поведение ширины линии при увеличении давления. Увеличивая давление, мы увеличиваем концентрацию и, как следствие, упругие столкновения будут препятствовать свободному движению молекул и доплеровское уширение линии должно уменьшаться. Как и прежде, возьмем в качестве атомов He, Ar и Xe.

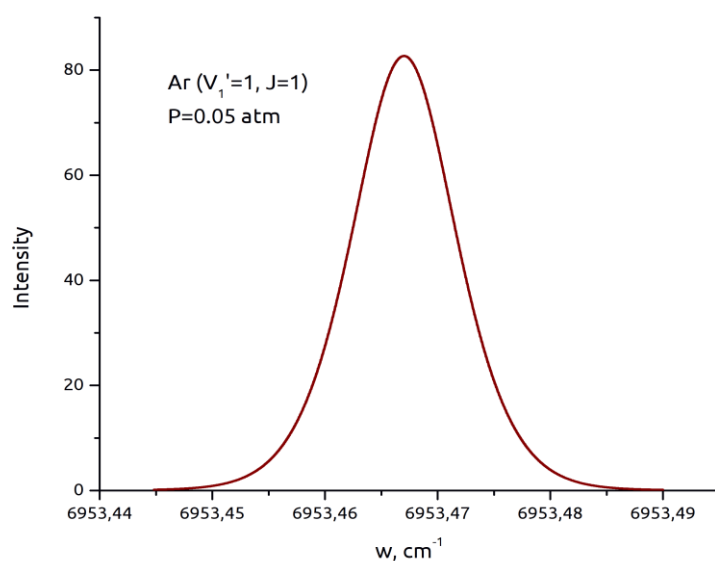


Рис.9

Пример рассчитанного контура (в качестве соударяющейся частицы взят аргон, а начальный угловой момент имеет среднетепловое значение)

Как и следовало ожидать, с увеличением давления, контур сужается. Чем больше масса частиц окружения, тем быстрее происходит сужение, т.к. такие частицы сильнее меняют проекцию скорости молекулы.

Наконец, проанализируем вращательную зависимость сужения Дике. Для этого были рассчитаны 3 матрицы $\Gamma(v_{1x}, v'_{1x})$ для разных начальных значений углового момента. В качестве частицы был выбран ксенон.

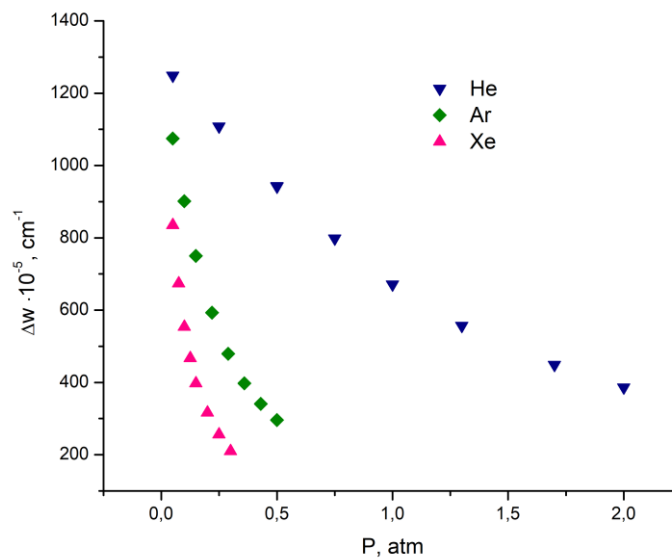


Рис.10

*Зависимость ширины контура от давления, для разных частиц
Используемые для построения контуров матрицы рассчитывались для
среднетепловых начальных значений углового момента*

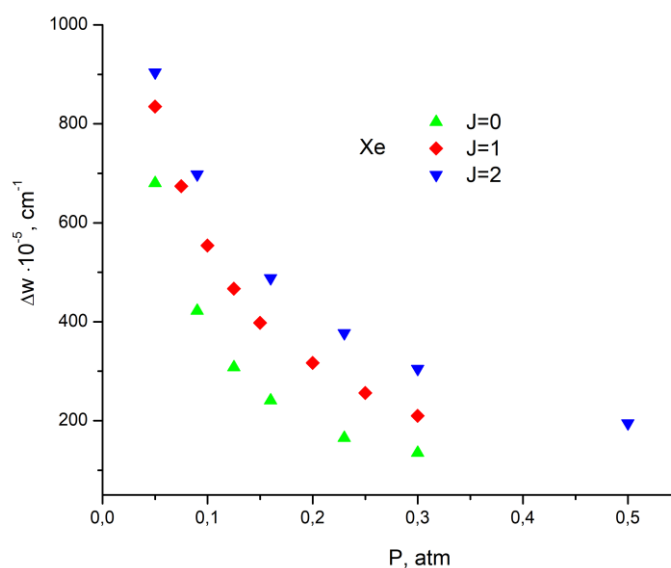


Рис.11

*Зависимость ширины контура от давления для разных начальных
значений углового момента (в качестве атома – ксенон)*

Как мы видим из рисунка 11, вращательная зависимость сужения выражена достаточно отчетливо: чем быстрее вращается молекула, тем медленнее сужается контур. Возможно, это связано с тем, что при увеличении скорости вращения столкновения становятся более адиабатическими, и вероятность обмена энергией между вращательными и поступательными степенями свободы уменьшается.

Заключение

В данной работе предложен метод построения доплеровского контура с использованием метода классических траекторий. Исследуя изменение проекции скорости линейной молекулы при столкновении с атомами благородных газов, было проанализировано изменение доплеровского контура при различных начальных условиях. Отличительной особенностью данной работы является полное отсутствие эмпирических параметров. Задавая известные и проверенные потенциалы взаимодействия, а также варьируя начальный угловой момент молекулы, был построен график зависимости ширины линии от давления в случае разных газов (рис.10) и получена зависимость сужения Дике от вращения молекулы (рис.11). Помимо этого, в данной работе был оценен вклад от образования метастабильных состояний в процессе столкновений (рис. 7,8), и выяснено, что при определенных условиях их учет является необходимым.

Существует ряд направлений продолжения данной темы. В первую очередь, для того чтобы иметь возможность сопоставления результатов с экспериментальными данными, необходимо добавить механизм ударного уширения. Также возможным этапом является переход от возмущающих атомов к молекулам, т.к. взаимодействие линейных молекул представляет большой интерес в прикладных задачах.

Литература

1. Ward J., Cooper J., Smith E.W. Correlation Effects in the Theory of Classical Theory. 1974. Vol. 14. P. 555–590.
2. Раутиан С.Г., Собельман И.И. Успехи Физических Наук В 535. 353 535. 354. 1966.
3. Tran H., Hartmann J.M. An isolated line-shape model based on the Keilson and Storer function for velocity changes. I. Theoretical approaches // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 130, № 9.
4. Tran H., Thibault F., Hartmann J.M. Collision-induced velocity changes from molecular dynamic simulations in H₂-Ar: A test of the Keilson-Storer model and of line-broadening/shifting calculations for the Q(1) Raman line // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. Elsevier, 2011. Vol. 112, № 6. P. 1035–1042.
5. Ngo N.H. et al. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. Elsevier, 2013. Vol. 129. P. 89–100.
6. Berman P.R. Collisional Width and Shift // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 1972. Vol. 12, № 1324. P. 1331–1342.
7. Boone C.D., Walker K.A., Bernath P.F. Speed-dependent Voigt profile for water vapor in infrared remote sensing applications // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2007. Vol. 105, № 3. P. 525–532.
8. Ciuryło R. et al. Spectral line shapes modeled by a quadratic speed-dependent Galatry profile // Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys. 2001. Vol. 63, № 3. P. 1–7.
9. Lisak D., Havey D.K., Hodges J.T. Spectroscopic line parameters of water vapor for rotation-vibration transitions near 7180 cm⁻¹ // Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys. 2009. Vol. 79, № 5. P. 1–10.
10. Ivanov S. V. Quasi-bound complexes in collisions of different linear molecules: Classical trajectory study of their manifestations in rotational relaxation

and spectral line broadening // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. Elsevier, 2016. Vol. 177. P. 269–282.

11. Abramowitz M, Stegun IA. Handbook of Mathematical Functions. M. Abramowitz and I.A. Stegun Eds., Dover Publications Inc., NY 1972
12. Galatry L. Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines. Phys. Rev. 122, 1218 (1961)
13. Li H., Blinov N., Roy P.N., Le Roy R.J. Path-integral Monte Carlo simulation of ν_3 vibrational shifts for CO₂ in (He)_n clusters critically tests the He–CO₂ potential energy surface // J. Chem. Phys., Vol. 130, No. 14, 2009. pp. 144305(1-11).
14. Hutson J., Ernesti A., Law M.M., Roche C.F., Wheatley R.J. The intermolecular potential energy surface for CO₂–Ar: Fitting to high-resolution spectroscopy of Van der Waals complexes and second virial coefficients // J. Chem. Phys., Vol. 105, No. 20, 1996. pp. 9130-9140.
15. Chen M., Zhu H. Potential energy surface, microwave and infrared spectra of the Xe-CO₂ complex from ab initio calculations // J. Theor. Comput. Chem., Vol. 11, No. 3, 2012. pp. 537-546.
16. David A. Long, Katarzyna Bielska, Daniel Lisak, Daniel K. Havey, Mitchio Okumura et al. The air-broadened, near-infrared CO₂ line shape in the spectrally isolated regime: Evidence of simultaneous Dicke narrowing and speed dependence. J. Chem. Phys. 135, 064308 (2011); doi: 0.1063/1.3624527